

## ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГЕТЕРОСТРУКТУР $A^3B^5$ ПРИ ЭПИТАКСИИ ИЗ ИОНИЗИРОВАННЫХ ПОТОКОВ

В. Г. Вербицкий, С. В. Осинский

НИИ Микроприборов (Киев)

Украина

Поступила в редакцию 11.03.2004

Приведены результаты исследований процессов формирования атомного состава нанослоев соединений  $A^3B^5$  и их твердых растворов при молекулярно-лучевой эпитаксии из ионизированных потоков. Показана важная роль одновременной ионизации как элементов  $A^3$ , так и элементов  $B^5$  для компьютерного управления составом интерфейсов и нанослоев гетероструктур.

### ВВЕДЕНИЕ

Успехи технологии приборов твердотельной электроники в значительной мере определяются возможностями контроля процессов эпитаксиального роста тонких пленок соединений  $A^3B^5$  и их твердых растворов. В основе эпитаксиального роста лежит взаимодействие потоков молекул, атомов или ионов с поверхностью кристаллической подложки. Условия конденсации определяются соотношением между скоростью поступления атомов и перестройкой поверхностных слоев. Получение гетероструктур связано с формированием нового атомного слоя другого заданного состава, чем предыдущий слой. Введение в потоки атомов или молекул определенной концентрации ионов элементов третьей и пятой групп периодической системы позволяет формировать сложные многокомпонентные структуры с заданными электронными и оптическими параметрами. Это обусловлено точечной доставкой ионами энергии в поверхностные и более глубокие монослои структур, что облегчает кинетические процессы миграции атомов при сравнительно низких средних температурах подложки [1]. В свою очередь снижение температуры эпитаксии на 200 – 300 К облегчает требования к изорешеточности гетерослоев, уменьшает механические напряжения, образующиеся при охлаждении структур после эпитаксии.

Управляя составом многокомпонентных твердых растворов  $A^3B^5$  можно путем компьютерной подгонки добиться плавного изменения параметров решетки растущего слоя и подложки, получить необходимые ширины запрещенной зоны, электрические и оптические характеристики. Как показано в [2] твердые растворы с замещением элементов  $A^3$  и  $B^5$  имеют особенности растворимости и роста пленок, которые определяются размерами атомов (Рис. 1) и силой атомных связей. При замещении элементов  $A^3$  при сравнительно низких температурах ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) их коэффициенты прилипания равны единице и состав твердого

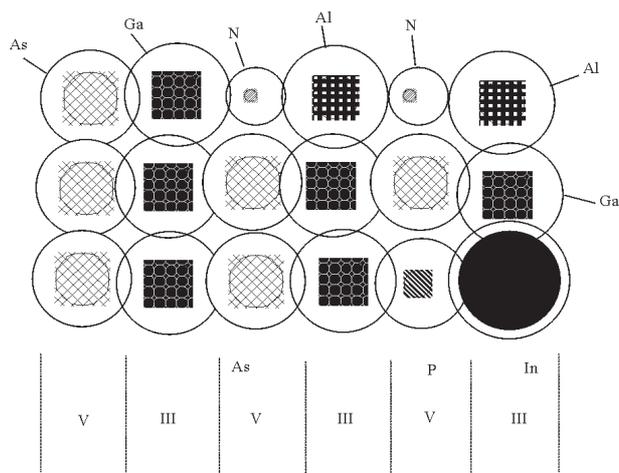


Рис. 1.

раствора определяется отношением набегающих потоков. Такой же механизм реализуется при эпитаксии из ионизированных потоков. При повышенных температурах подложки происходит десорбция элементов пятой группы, что приводит к обогащению поверхности элементами третьей группы, которые диффундируют из приповерхностных слоев. Имеет место поверхностная сегрегация по подрешетке атомов третьей группы, т.е. обогащение поверхности атомами третьей группы по сравнению с объемной концентрацией этого компонента. Свободная энергия сегрегации равна

$$\Delta F_c = (F_{\text{п}} - F_{\text{п}}^0) - (F_{\text{об}} - F_{\text{об}}^0),$$

где  $F_{\text{п}}$  и  $F_{\text{об}}$  – свободные энергии системы атомов на поверхности и в объеме, соответственно,  $F_{\text{п}}^0$  и  $F_{\text{об}}^0$  – свободные энергии системы атомов растворителя.

При эпитаксиальном росте происходит минимизация полной свободной энергии путем обмена атомами в своих подрешетках третьей и пятой групп растущего слоя и монослоя, на котором происходит рост. Этот процесс определяется перекрытием электронных плотностей соседних атомов в кристалле. Повышение температуры приводит к повышению давления паров над поверхностью твердых растворов, что приводит к

различию потерь на поверхности а, следовательно, к отличию состава пленок от соотношения падающих потоков. Известно, что давление пара  $A^3$  над соединением  $A^3B^5$  близко к давлению пара над чистым элементом [3]. При повышении температуры происходит обогащение поверхности более летучим элементом  $A^3$ .

Существенные потери In имеют место при температурах роста выше  $\sim 560^\circ\text{C}$ , потери Ga – при  $650^\circ\text{C}$ . В тройных твердых растворах с замещением атомов пятой группы не наблюдается какого-либо прямого соответствия между скоростью встраивания компонентов пятой группы и относительной интенсивностью потоков этих элементов. Из-за явлений димеризации установлено, что отношение концентраций элементов в эпитаксиальных слоях в несколько раз больше, чем отношение интенсивностей потоков, поступающих на подложку. Оказывается, что вероятность встраивания более тяжелых молекул  $B^5$  существенно выше, чем легких молекул (азота), а природа элементов третьей группы не играет роли.

Механизм этого явления усложняется различной подвижностью и временем жизни элементов на поверхности. При росте эпитаксиальных пленок твердых растворов  $A^3B^5$  следует ограничивать поток более активных компонентов и обеспечивать избыток менее активных атомов и молекул. Коэффициенты прилипания в широком диапазоне слабо зависят от температуры, т.е. они мало влияют на состав слоев. При более низких температурах, при которых отсутствует десорбция молекул  $B^5$ , вакантные места заполняются более тяжелыми элементами, мышьяком и фосфором. При температурах десорбции на место десорбированных молекул встраиваются более легкие молекулы (азота) и их концентрация увеличивается.

При частичной или полной ионизации потоков скорость встраивания, подвижность, время жизни, коэффициенты прилипания, абсорбция, десорбция и сегрегация компонентов существенно изменяются и могут управляться путем компьютерного управления параметрами потоков (Рис. 2).

Таким образом, при газофазной или молекулярно-лучевой эпитаксии соединений  $A^3B^5$  и их многокомпонентных твердых растворов происходят следующие субпроцессы, которые необходимо учитывать для получения пленок заданного элементного состава:

1. Внедрение ионов;
2. Миграция ионов и атомов по поверхности и в приповерхностном слое;

3. Образование бинарных, тройных и более сложных устойчивых соединений атомов на поверхности;
4. Разложение устойчивых образований атомов под действием энергии очередного иона;
5. Замена элементов  $A^3$  и  $B^5$  в поверхностных подрешетках, например, As в решетке GaAs на N;

Эти процессы зависят от температуры роста, параметров ионно-плазменной среды. Проанализируем процессы, связанные с формированием элементного состава на примере арсенида-нитрида галлия. С увеличением температуры роста наблюдается обмен ионами мышьяка и азота, что приводит к сильному уменьшению концентрации атомов азота. Это объясняется количественно термически активированными процессами сегрегации-десорбции азотной поверхности [4] или азотного монослоя кристаллической решетки (Рис. 1). Ионы мышьяка с энергией достаточной для прохождения верхних монослоев занимает место ушедшего атома азота. Математически это можно представить

$$\frac{dn_N}{dt} = \gamma\Phi(1 - n_N) - \frac{n_N}{Ca}. \quad (1)$$

Член  $-n_N/Ca$  соответствует потере азота из моно-слоя. Его можно описать кинетически через константу скорости термической активации с энергией  $Ea$

$$1/Ca = 1/Ca_0 \exp(-Ea/KT). \quad (2)$$

Экспериментально установлено, что энергия активации процесса десорбции азота из поверхности равна 2,1 эВ. Энергия активации ухода азота из монослоя несколько больше, но увеличивается несущественно, всего на 10 – 15 % [1].

Первый член уравнения (1) соответствует встраиванию азота в мышьяковую поверхность GaAs. Этот процесс пропорциональный потоку  $\Phi$  ионов азота, умноженному на коэффициент активации  $\gamma$  и концентрацию атомов мышьяка, т.е.  $(1 - n_N)$ . Если эффективная скорость  $v = \gamma\Phi$  для свободной от азота исходной поверхности арсенида галлия получается

$$n_N(t)n_\gamma[1 - \exp(-t_{\text{exp}}/Ca)], \quad (3)$$

где  $n_\gamma = rc$ ,  $c = (Ca^{-1} + r)^{-1}$ ,  $t_{\text{exp}}$  представляет время воздействия ионов азота.

Результаты расчета содержания GaN в моно-слое GaNAs представлены на рис. 3. В расчете взяты следующие параметры процесса:  $t_{\text{exp}} = 3$  с,  $Ea = 2,3$  эВ,  $Ca = 6$  с при  $400^\circ\text{C}$ . Расчеты дают энергию активации межслойного перехода атомов  $\sim 1$  эВ.

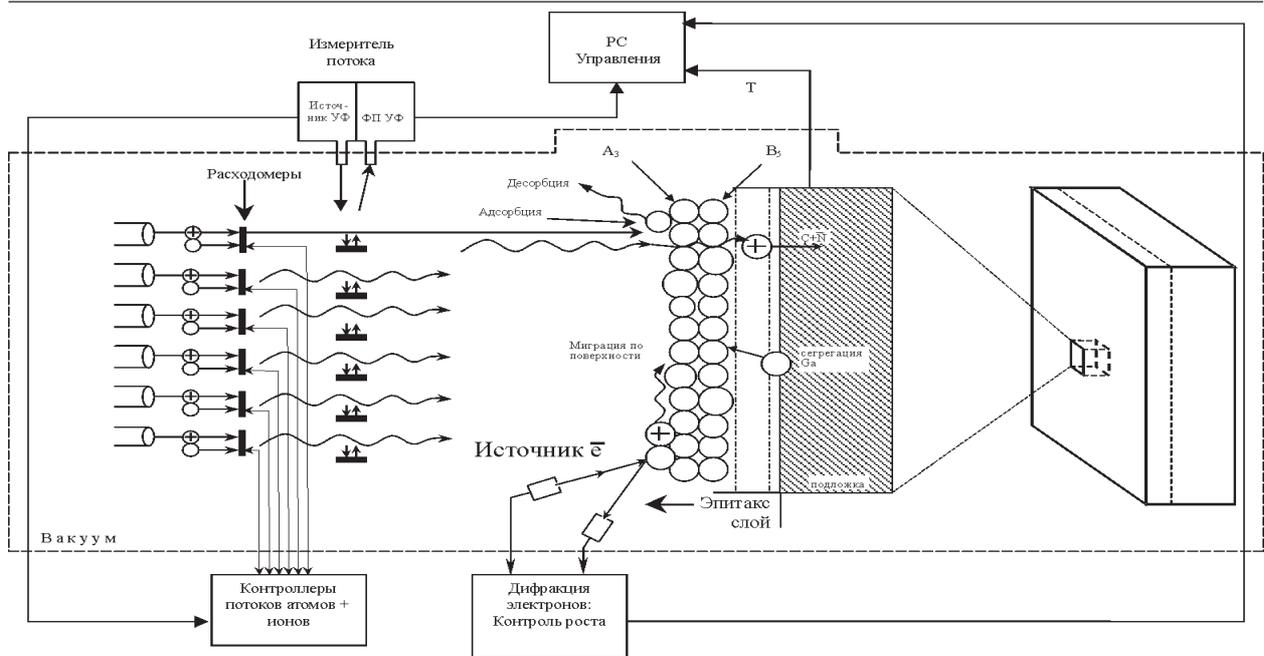


Рис. 2.

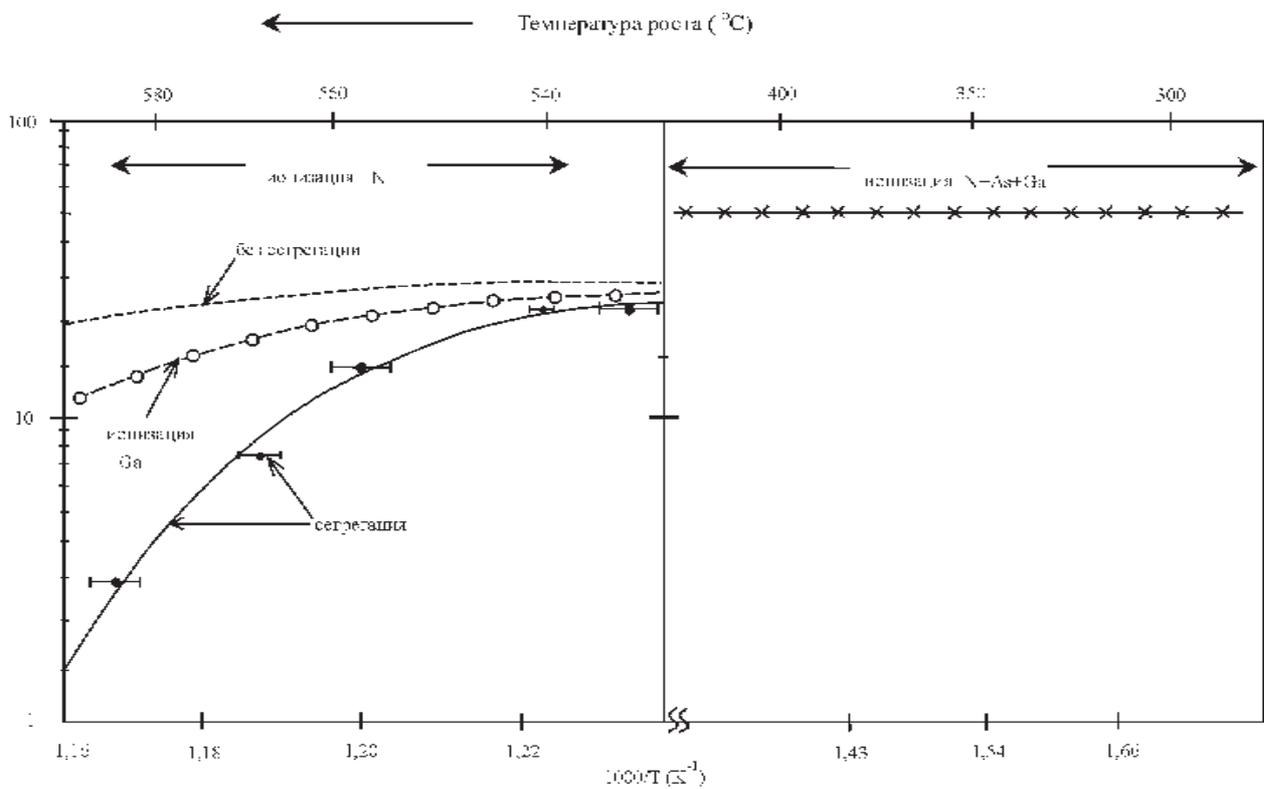


Рис. 3.

Считается, что главными проблемами роста гетероэпитаксиальных слоев  $A^3B^5$  является соответствие параметров кристаллических решеток. Стрингфеллоу с этим связывает также растворимость твердых растворов [5]. Однако при этом не учитывается динамика атомов как третьей так и пятой групп на растущей поверхности. Поверхность GaN (0001) представляет собой структуру  $2 \times 2$  атомов галлия и азота. Дополнительный атом галлия приводит к изменению поля-

ризации Ga и N. Можно показать, что для эпитаксии GaN на (0001) поверхности необходимо вводить в монослой атомы галлия до введения атомов азота. То есть важно иметь всегда поверхность, обогащенную элементами III группы.

Таким образом, монослой, обогащенный элементами  $A^3$  – алюминием, галлием и индием, являются предпочтительными для роста бинарных нитридов, в частности, нитрида галлия. Аналогичная закономерность наблюдается для нитри-

дов алюминия и индия, а также их твердых растворов.

На рис. 4 проведены скорости эпитаксиального роста  $V$  пленок некоторых соединений и твердых растворов А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> из пучков ионов Ga<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, P<sup>+</sup>, As<sup>+</sup> в зависимости от плотности ионных токов. Зависимости являются практически линейными  $V = \alpha J_n$ , где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, различный для различных состояний ионов и напряжений разряда. В исследованном диапазоне энергий 1 – 10 эВ скорость роста эпитаксиальных пленок мало зависит от энергий ионов. Ионизация газовых потоков и формирование размеров ионного пучка в ионно-оптической

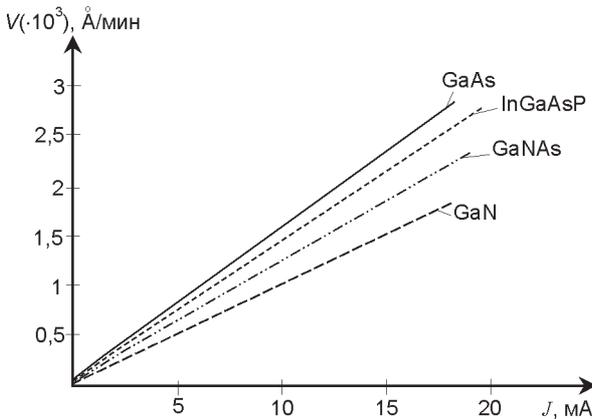


Рис. 4.

системе производится таким образом, чтобы ионы ускорялись до определенных заданных малых энергий и доходили до подложки без столкновений, чему способствует высокий вакуум в системах молекулярно-лучевой эпитаксии и соответствующая геометрия реактора при эпитаксии из металло-органических соединений (МОС). Наиболее оптимальными являются условия 100% ионизации потоков как элементов В<sup>5</sup>, так и элементов А<sup>3</sup>. В этом случае контроль толщины растущей пленки осуществляется по ионному току. При частичной ионизации необходимо контролировать также поток молекул, что особенно важно для получения резких интерфейсов. На рис. 5 приведена скорость включения и выключения потока самых больших по размеру атомов индия в системе молекулярно-лучевой эпитаксии фирмы SVTA. Управление заслонкой осуществлялось оптической системой контроля плотности потока по заданной программе. Резкое изменение скорости осаждения индия с 0 до 0,7 А/с позволяет формировать сверхрешетки и квантовые ямы в системах твердых растворов нитридов, фосфидов и арсенидов, в которых введение индия уменьшает ширину запрещенной зоны. Проведенные нами опыты по ионизации потоков индия и гал-

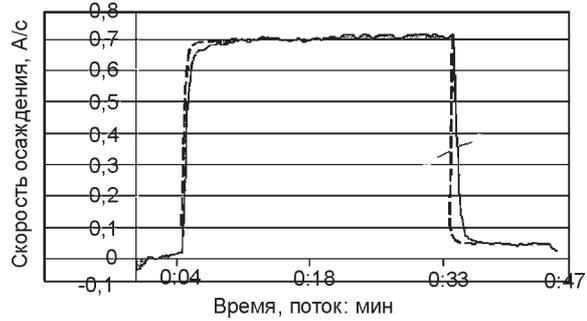


Рис. 5. Скорость включения и выключения потока самых больших по размеру атомов индия в системе молекулярно-лучевой эпитаксии фирмы SVTA.

лия в системе газофазной эпитаксии твердых растворов InGaAsP (рис. 4) показали увеличение скорости осаждения слоев и повышение квантового выхода фотолюминесценции на 20 – 30 %. Ионизация потока индия на 30 % уменьшает время нарастания и спада заданной концентрации примерно на 50 %, а 100 % ионизация изменяет указанные времена переходных процессов в 2 – 2,5 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При ионизации всех атомов 3-ей и 5-ой групп (ионная эпитаксия) они становятся равноценными кинетическими партнерами процесса построения кристаллической решетки, который происходит при пониженных температурах. Это обуславливает линейную зависимость концентраций атомов А<sup>3</sup> и В<sup>5</sup> в монослое с изменением концентраций набегающих ионов А<sup>3</sup> и В<sup>5</sup>. Такая закономерность позволяет выращивать многокомпонентные слои заданных составов, управлять их физико-технологическими параметрами.

Приведенный анализ показывает важную роль одновременной ионизации как элементов А<sup>5</sup> так и элементов В<sup>3</sup>. Учитывая размеры ионов и их кинетические параметры в процессах ионной эпитаксии, возможно запрограммировать необходимое изменение набегающих потоков для более точного получения заданного изменения состава твердых растворов AlGaInNPAs и соответствующего изменения ширины запрещенной зоны.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике. – К.: “МП Леся”, 2002. – 376 с.
2. Осинский В.И., Вербицкий В.Г. Зонная инженерия: Ионная реализация виртуальных квантово-размерных гетероструктур нанoeлектроники// Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2001. – № 1. – С. 169 - 183.

3. Джойс Б.А.. Роль кинетики и структуры поверхности в МЛЭ//Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures, ed. L. Chang, K. Ploog, Martinus Nijhoff Publishers, 1985. Русский перевод под ред. Ж.И. Алфорова, Ю.В. Шмарцева. – М.: Мир, 1989. – С. 37-64.
4. Bandic Z.Z., Hanenstein R.J., O'Steen M.L., McGill T.C. Kinetic modeling of microscopic processes during electron cyclotron resonance micro-wave plasma-assisted molecular beam epitaxial growth of GaN/GaAs – based heterostructures// Appl. Phys. Lett. – № 68 (II). – P. 1510-1512.
6. High Growth Rate RF Nitrogen Source, Application note, Nov. 1998, N1001.
7. Валиев К.А., Маишев Ю.П., Шевчук С.Л. Реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок непосредственно из пучков ионов//Physical surface engineering.– 2003.– Том 1, №1. – С. 27-33.

**ФОРМУВАННЯ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ  
ГЕТЕРОСТРУКТУР А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> ПРИ ЕПІТАКСІЇ З  
ІОНІЗОВАНИХ ПОТОКІВ.**

**В.Г. Вербицкий, С.В. Осинский**

Наведені результати досліджень процесів формування атомного складу наночарів сполук А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> і їх твердих розчинів при молекулярно-променевої епітаксії з іонізованих потоків. Показана важлива роль одночасної іонізації як елементів А<sup>3</sup>, так і елементів В<sup>5</sup> для комп'ютерного управління складом інтерфейсів і наночарів гетероструктур.

**FORMATION OF ATOMIC COMPOSITION  
OF А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> HETEROSTRUCTURES AT IONIZED  
BEAM EPITAXY.**

**V.G. Verbitsky, S.V. Osinsky**

The results of researches of formation processes of the atomic composition of А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> nanolayers in Molecular Beam Epitaxy from ion beams. It is shown important role of simultaneous ionization А<sup>3</sup> and В<sup>5</sup> elements for computer formation of composition of heterostructure interfaces and nanolayers.